

Utjecaj pH vrijednosti tla i dodatka kelatnog agensa na sadržaj kadmija u pojedinim biljkama

DOI: 10.15255/KUI.2015.021

KUI-26/2016

Prethodno priopćenje

Prispjelo 13. travnja 2015.

Prihvaćeno 28. kolovoza 2015.

F. Bikić^{a*} i A. Pašalić^b^aFakultet za metalurgiju i materijale, Univerzitet u Zenici, Travnička cesta 1,
72 000 Zenica, Bosna i Hercegovina^bMetalurški institut "Kemal Kapetanović", Univerzitet u Zenici, Travnička cesta 7,
72 000 Zenica, Bosna i Hercegovina

|| Sažetak

U ovom je radu ispitivan utjecaj pH tla i dodatka kompleksirajućeg agensa na sadržaj kadmija u pojedinim biljkama. Tlo upotrijebljeno za ovaj eksperiment uzeto je s površina uz prometnicu u neposrednoj blizini Željezare u Zenici. Kompleksiranje tla izvršeno je s otopinom dinatrijeve soli etilendiaminotetraoctene kiseline, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, a snižavanje pH tla otopinom aluminijeva sulfata, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Za navedena ispitivanja upotrijebljene su sljedeće biljke: zelena salata (*Lactuca sativa* var. *capitata*), mješavina trava, djetelina (*Trifolium repens*), kukuruz (*Zea mays*) i kopriva (*Urtica dioica*). Određivanje sadržaja kadmija u pripremljenom tlu i biljkama provodilo se spektrometrijskom metodom ICP-AES atomskim emisijskim spektrometrom, Perkin Elmer 7000DV. Rezultati provedenih ispitivanja pokazuju da smanjenje pH tla i kompleksiranje tla (kiselog i alkalnog) dovodi do povećanja akumulacije kadmija iz tla u nadzemne dijelove ispitivanih biljaka.

|| Ključne riječi

Kadmij, biljke, tlo, ICP-AES, pH, kompleksiranje

Uvod

Kadmij pripada kategoriji toksičnih teških metala. Nema nikakvu esencijalnu biološku funkciju, ali je ipak pronađen u više od tisuću vrsta terestričke i akvatičke flore i faune.¹ To je najopasniji teški metal u tlu i životnoj sredini i zbog toga mu se posvećuje najveća pažnja sa stajališta utjecaja na sastavnice okoliša. Kadmij se u prirodi javlja kao pratilac cinka u njegovim mineralima: CdS u sfaleritu, ZnS , a CdCO_3 u smitsonitu, ZnCO_3 .² Primjena umjetnih gnojiva i otpadnog mulja primarni su razlog za povećanu koncentraciju kadmija u tlu u posljednjih 20 do 30 godina u Europi. U zapadnim zemljama fosfatna gnojiva najveći su antropogeni izvori kadmija s 58 %, zatim atmosferski plinovi s 39–41 % i kanalizacijski mulj s 2–5 %.¹ Kadmij je prisutan u tlu kao njegov prirodni sastojak, gdje njegov sadržaj najčešće iznosi 0,1–1 mg kg^{-1} .^{3,4} Sadržaj kadmija u biljkama ovisi o vrsti biljke. Biljne vrste se uvelike razlikuju prema svojim sposobnostima apsorpcije, akumulacije i tolerancije kadmija. Prirodni sadržaj kadmija u biljkama kreće se između 0,05 i 0,20 mg kg^{-1} .^{1,3} Najveći utjecaj na unos kadmija u biljku imaju pH tla i koncentracija tog metala u tlu, zatim koncentracija Zn u tlu, kationski izmjenjivački kompleks tla, sadržaj organske tvari u tlu, kao i tekstura tla. Prema literaturnim podacima, s opadanjem pH tla povećava se dostupnost Cd u tlu pa ga biljke lakše prihvaćaju.^{1,5} Kadmij je metal veoma sličan cinku te nedostatak cinka povećava unos kadmija u biljkama. Dodavanjem cinka u tlo u koncentraciji od 5 do 50 ppm, povećava se koncentracija Cd u izdancima soje, a količina Zn iznad 50 ppm smanjuje unos Cd u biljku.⁶ S povećanjem sadr-

žaja organske tvari u tlu (povećanjem sadržaja huminskih kiselina) raste i akumulacija kadmija u žitaricama, što znači da postoji interakcija između tog elementa i organskih kiselina te organski vezanog kadmija koji je u takvom obliku mobilan i lakše pristupačan biljkama.⁷ Toksičnost kadmija izražena je zbog njegova velikog afiniteta za tiolne grupe u enzimima i drugim proteinima. Povećane koncentracije kadmija u biljci inhibiraju metabolizam željeza, što izaziva lisnu klorozu, a samim time smanjuje se intenzitet fotosinteze.⁸

Eksperimentalni dio

Eksperimentalni dio ovog rada sastoji se od:

- analize kadmija u tlu i određivanja pH suspenzije uzorka tla, nulto stanje
- pripreme tla za zasijavanje odabranog bilja
- zasijavanja sjemena i njegovanja do postizanja odgovarajućeg rasta
- obrade biljnog materijala i njegova kemijska analiza na sadržaj kadmija.

Tlo upotrijebljeno za ovaj eksperiment uzeto je s površina uz prometnicu u neposrednoj blizini Željezare u Zenici, preneseno u laboratorij, te je miješanjem u rotacijskom bubnju homogenizirano. Homogenizirano tlo raspoređeno je u dvadeset posuda od po 12 dm³. Određivanje sadržaja kadmija u pripremljenom tlu provedeno je prema standardu ISO 11466:1995. Pola grama zrakovihog tla u teflonskoj kiveti preliveno je s 12 cm³ svježe pripremljene zlatotopke. Nakon razaranja ekstrakt razorenog uzorka

* Autor za dopisivanje: V. prof. dr. Farzet Bikić
e-pošta: farzet.bikic@famm.unze.ba, farzet_bikic@yahoo.com

tla filtriran je u tikvici volumena 50 cm³ koja je potom do mjerne oznake dopunjena destiliranom vodom. Koncentracija kadmija mjerena je iz ekstrakata tla spektrometrijskom metodom ICP-AES atomskim emisijskim spektrometrom Perkin Elmer 7000DV.

Vrijednost pH reakcije tla određena je u vodenoj suspenziji, čime se dobije aktivna kiselost, i suspenziji tla u otopini KCl koncentracije 1 mol dm⁻³, čime se dobije potencijalna kiselost. Za ispitivanje utjecaja pH tla i dodatka kompleksirajućeg agensa na sadržaj kadmija u pojedinim biljkama pripremljene su četiri podloge tla: alkalna (A), kisela (K), alkalna kompleksirajuća (A-K) i kisela kompleksirajuća (K-K). Sljedeće su biljke upotrijebljene za navedena ispitivanja: zelena salata (*Lactuca sativa* var. *capitata*), mješavina trava, djetelina (*Trifolium repens*), kukuruz (*Zea mays*) i kopriva (*Urtica dioica*). Priprema tla za sijanje te sijanje i rast biljaka odvijalo se u zatvorenom prostoru, kako bi se izbjeglo dodatno unošenje teških metala iz atmosfere preko nadzemnih dijelova biljaka. Nakon navedenih radnji, pristupilo se zasijavanju spomenutih biljnih vrsta. Posude sa zasađenim biljkama smještene su u prostoriju na mjestu koje je omogućavalo odgovarajuće osvjetljenje. Za eksperiment je odabran zatvoreni prostor, uz zalijevanje biljaka destiliranom vodom, kako bi se izbjegla bilo kakva kontaminacija kadmijem iz okoliša, pogotovo taloženjem prašine i lebdećih čestica iz okolne atmosfere.

Nakon što je završila vegetacija, nadzemni dijelovi biljaka sječenjem su neposredno iznad korijena uzeti iz posuda u kojima su biljke bile zasađene, osušeni na zraku, zatim u sušioniku na 105 °C i usitnjeni drobljenjem, a na kraju u ahatnom tarioniku. Za određivanje sadržaja kadmija odvađano je po 1,000 g biljnog materijala i preneseno u platinski lončić u kojem je pažljivo spaljeno bez pojave plamena. Karbonizirani ostatak spaljen je u žarnoj peći, držan je oko 15 minuta na temperaturi 750 °C. Nakon toga u lončić je dodano 5 cm³ vode i 2 cm³ HNO₃ i, uz blago zagrijavanje, sadržaj u lončiću preveđen je u otopinu. Dobivena otopina kvantitativno je prenesena u odmjernu tikvicu od 25 cm³, koja je nakon hlađenja na sobnu temperaturu dopunjena vodom do oznake.^{9,10} Koncentracija kadmija u biljnom materijalu je također određivana metodom ICP-AES atomskim emisijskim spektrometrom Perkin Elmer 7000DV. Ponovljivost rezultata svih analiza kadmija (u tlu i biljnom materijalu) provjerena je tako da je za svaki uzorak provedena analiza na tri poduzorka, pri čemu preračunata vrijednost relativne standardne devijacije niti jednog analiziranog uzorka (RSD) nije prelazila 5 %. Zbog nedostatka certificiranog referentnog materijala (CRM) određen je analitički povrat (iskoristivost) za cjelokupan analitički postupak kod analiza kadmija u tlu i u navedenim biljkama dodatkom standardnih otopina kadmija. Točnost metode potvrđena je na temelju zadovoljavajućih vrijednosti analitičkog povrata (> 95 %). Za pripremu svih otopina upotrijebljenih u provedenom eksperimentu upotrijebljene su kemikalije analitičke čistoće (Merck, Njemačka) i redestilirana voda.

Cijeli eksperiment, priprema podloge, zasijavanje i uzgajanje eksperimentalnih biljaka, kemijska analiza tla, analiza sadržaja kadmija u tlu i biljkama, proveden je u kemijskom laboratoriju Metalurškog instituta "Kemal Kapetanović" u Zenici.

Rezultati i rasprava

Analizom kadmija u tlu, nultu stanje, dobiveno je da sadržaj kadmija u tlu iznosi 4 mg kg⁻¹. Granične vrijednosti sadržaja kadmija u tlu propisane su *Pravilnikom o utvrđivanju štetnih i opasnih materija u zemljištu i metode njihovog ispitivanja* "Službene novine Federacije BiH", broj 72/09, (tablica 1).¹¹

Tablica 1 – Granične vrijednosti sadržaja Cd u tlu¹¹
Table 1 – Limit values of Cd content in the soil¹¹

Tekstura tla Soil type	Maseni udjel kadmija / mg kg ⁻¹ Cadmium mass fraction / mg kg ⁻¹
pjeskovito tlo sand	0,5
praškasto-ilovasto tlo silt loam	1,0
glinovito tlo clay	1,5

Usporedbom sadržaja kadmija u tlu s propisanim graničnim vrijednostima jasno se uočava da koncentracija kadmija prelazi propisane granične vrijednosti. Na temelju kemijske analize tla na kadmij bilo je jasno da kadmij nije potrebno dodatno unositi u tlo. Na taj način su uvjeti rasta biljaka u laboratoriju bili vrlo slični onima u prirodi.

Izmjerena vrijednost pH reakcije tla u vodenoj suspenziji, aktivna kiselost, iznosila je 7,8, dok je izmjerena vrijednost pH reakcije tla u suspenziji tla u otopini KCl koncentracije 1 mol dm⁻³, potencijalna kiselost, iznosila 6,9. S obzirom na to da su rezultati pokazali da je tlo za zasijavanje biljaka alkalno, u deset posuda s tom pristupilo se njegovu zakiseljavanju (podloga K). Zakiseljavanje tla provedeno je dodavanjem 200 cm³ otopine aluminijeva sulfata, Al₂(SO₄)₃, koncentracije 50 g dm⁻³ na 13 kg tla. U dva tipa podloge (pet posuda s podlogom A i pet posuda s K podlogom K) dodana je otopina dinatrijeve soli etilendiaminotetraoctene kiseline, Na₂H₂Y, te su na taj način pripremljene podloge A-K i K-K. Kompleksiranje tla provedeno je dodavanjem 200 cm³ otopine Na₂H₂Y koncentracije 0,1 mol dm⁻³, na 13 kg tla. Nakon pripreme podloga za zasijavanje ponovno je određena pH vrijednost tla u vodenoj suspenziji i suspenziji tla u otopini KCl (1 mol dm⁻³), te su izmjerene vrijednosti predstavljene u tablici 2.

Tablica 2 – pH tla pripremljenog za sijanje
Table 2 – pH of the soil prepared for planting

Vrsta podloge Substrate type	pH	
	suspenzija u vodi water suspension	suspenzija u KCl(aq) suspension in KCl(aq)
A	7,8	6,9
K	6,3	5,7
A-K	6,8	6,0
K-K	5,9	5,3

Tablica 3 – Sadržaj kadmija u biljkama u ovisnosti o pH i kompleksiranju tla
 Table 3 – Content of cadmium in plants depending on the pH and complexation in the soil

Vrsta biljke Type of plant	Vrsta podloge Type of soil substrates			
	A	K	A-K	K-K
	udjel kadmija / mg kg ⁻¹ cadmium mass fraction / mg kg ⁻¹			
zelena salata lettuce	1,06	1,11	1,10	1,72
djetelina clover	0,61	1,41	1,06	1,92
mješavina trava mixture of grass	1,00	1,20	0,80	1,81
kukuruz maize	0,39	1,59	0,60	2,20
kopriva nettle	0,55	0,80	0,72	1,18

Dobivene vrijednosti pH tla pokazuju da se postiglo željeno povećanje kiselosti tla. U tablici 3 prikazan je analizirani sadržaj kadmija u biljkama upotrijebljenim u eksperimentu.

Sadržaj kadmija u ispitivanim biljkama (tablica 3) varirao je ovisno o vrsti biljke i tipu podloge u kojoj su biljke bile zasade. U alkalnom tlu (A podloga) sadržaj kadmija kretao se od 0,39 mg kg⁻¹ u kukuruzu do 1,06 mg kg⁻¹ u uzorcima zelene salate. Na kiselom tlu (podloga K) sadržaj Cd kretao se od 0,80 mg kg⁻¹ u koprivi do 1,59 mg kg⁻¹ u kukuruzu. Smanjenje pH tla imalo je utjecaj na povećanje akumulacije kadmija kod svih biljaka, te je taj utjecaj najviše izražen kod kukuruza, gdje je koncentracija kadmija povećana gotovo četiri puta i to s 0,39 na 1,59 mg kg⁻¹. Navedeni rezultati dokazuju i potvrđuju da je pH tla jedan od glavnih faktora koji utječu na akumuliranje kadmija, jer se kadmij lakše oslobađa u kiseloj sredini, čime je i njegovo akumuliranje iz kisele sredine intenzivnije nego iz alkalne.

Prema *Pravilniku o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani*, najveća dopuštena količina kadmija u lisnatom povrću i svježem ljekovitom bilju, gdje spada i većina biljnih vrsta testiranih u ovom eksperimentu, iznosi 0,2 mg kg⁻¹.¹² Prema navedenom pravilniku najveća dopuštena količina kadmija u kukuruzu iznosi 0,1 mg kg⁻¹.¹² Uspoređujući sadržaj kadmija u svim ispitivanim biljkama i svim podlogama (tablica 3) s podacima iz navedenog pravilnika, dolazi se do zaključka da sadržaj kadmija u svim ispitivanim biljkama prelazi navedene granice, te se može smatrati da su biljke kontaminirane kadmijem.

Sadržaj kadmija u nadzemnim dijelovima ispitivanih biljaka na podlozi A-K (tablica 3) varirao je ovisno o vrsti biljke i kretao se od 0,60 mg kg⁻¹ u kukuruzu do 1,10 mg kg⁻¹ u zelenoj salati. Zelena salata, djetelina, kukuruz i kopriva povećavaju akumulaciju kadmija u svojim nadzemnim dijelovima dodatkom otopine Na₂H₂Y u tlo. Najveće povećanje bilo je kod djeteline i to s 0,61 na 1,06 mg kg⁻¹.

Kompleksiranje alkalnog tla nije dovelo do povećanja akumulacije kadmija u mješavini trava.

Kompleksiranjem kiselog tla (tablica 3), sadržaj kadmija varirao je ovisno o vrsti biljke i kretao se od najniže analizirane vrijednosti, od 1,18 mg kg⁻¹ za koprivu, do najviše 2,20 mg kg⁻¹ za kukuruz. U svim ispitivanim biljkama došlo je do povećanja sadržaja kadmija kompleksiranjem kisele podloge.

Osim pH tla, provedenim eksperimentom dokazano je da bitnu ulogu u akumuliranju kadmija imaju i kompleksirajuća sredstva, konkretno otopina Na₂H₂Y.¹³

Zaključak

Ispitivanjem utjecaja pH tla i dodatka kompleksirajućeg agensa u tlo na sadržaj kadmija u pojedinim biljkama može se zaključiti sljedeće:

Povećanjem kiselosti tla dolazi do povećanja akumulacije kadmija u svim ispitivanim biljkama. Povećanje akumulacije kadmija smanjenjem pH vrijednosti tla najviše je izraženo kod kukuruza, gdje je koncentracija kadmija povećana gotovo četiri puta i to s 0,39 na 1,59 mg kg⁻¹.

Kompleksiranjem alkalnog tla povećava se sadržaj kadmija u svim ispitivanim biljkama, osim za mješavinu trava. Najveće povećanje je bilo kod djeteline i to s 0,61 na 1,06 mg kg⁻¹.

Kompleksiranjem kiselog tla u svim ispitivanim biljkama došlo je do povećanja sadržaja kadmija.

Provedenim eksperimentom dokazano je da smanjenje pH tla vodi do povećanja akumulacije kadmija iz tla u nadzemne dijelove ispitivanih biljaka. Dodatno je dokazano da i kompleksiranje tla (kiselog ali i alkalnog) vodi do povećanja akumulacije kadmija iz tla u nadzemne dijelove gotovo svih ispitivanih biljaka, osim za mješavinu trava u podlozi A-K.

Popis kratica

List of abbreviations

A	– alkalna podloga – alkaline substrate
A-K	– alkalna kompleksirajuća podloga – alkaline complexing substrate
ICP-AES	– atomska emisijska spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom – atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma
K	– kisela podloga – acidic substrate
K-K	– kisela kompleksirajuća podloga – acidic complexing substrate
Na ₂ H ₂ Y	– dinatrijev etilendiaminotetraacetat – disodium ethylenediaminetetraacetate

Literatura

References

1. Š. Goletić, Teški metali u okolišu, Univerzitet u Zenici, 2005., str. 16–18.
2. M. Tomljanović, Anorganska kemija, Hijatus, Zenica, 2004., str. 167.
3. B. Ivetić, Sadržaj teških metala u zemljištu i najzastupljenijim biljnim kulturama na području Zenice, I. jugoslovenski kongres o očuvanju čistoće vazduha, Zenica, 1989., str. 858–862.
4. F. Bašić, M. Mesić, A. Butorac, Teške kovine u tlima općine Glina, Agronomski glasnik **1-2** (1994) 13–39.
5. H. Keran, Faktori unosa teških metala u povrće i ocjena rizika unosa primjenom HACCP koncepta, doktorska disertacija, Univerzitet u Tuzli, 2006., str. 125–130.
6. D. C. Adriano, Trace Elements in Terrestrial Environments, Springer-Verlag, New York, Berlin Heidelberg, 2001., str. 269–314, doi: <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-21510-5>.
7. P. Tlustoš, J. Száková, K. Kořínek, D. Pavlíková, A. Hanč, J. Balík, The effects of liming on cadmium, lead, and zinc uptake reduction by spring wheat grown in contaminated soil, Plant Soil Environ. **52** (1) (2006) 16–24.
8. S. K. Baniwal, K. Bharti, K. Y. Chan, S. Kotak, S. K. Mishra, Heat stress response in plants: A complex game with chaperones and more than twenty heat stress transcription factors, J. Biosci. **29** (4) (2004) 471–487, doi: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02712120>.
9. D. Kolbah, Priručnik za kemičare, Savez kemičara i tehnologa Hrvatske, Zagreb, 1986., str. 120–149.
10. S. Mitra, Sample preparation techniques in analytical chemistry, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003., pp. 227–264, doi: <http://dx.doi.org/10.1002/0471457817>.
11. Pravilnik o utvrđivanju dozvoljenih količina štetnih i opasnih materija u zemljištu i metode njihovog ispitivanja, Službene novine Federacije BiH, br. 72/09.
12. Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminata u hrani, Službeni glasnik BiH, broj 68/14.
13. M. Farid, S. Ali, M. B. Shakoob, S. A. Bharwana, H. Rizvi, S. Ehsan, H. M. Tauqeer, U. Iftikhar, F. Hannan, EDTA Assisted Phytoremediation of Cadmium, Lead and Zinc, Intl. J. Agron. Plant. Prod. **4** (11) (2013) 2833–2846.

SUMMARY

Influence of Soil pH and Addition of a Complexing Agent on the Cadmium Content in Certain Plants

Farzet Bikić^{a*} and Amira Pašalić^b

This paper examines the effect of soil pH and addition of a complexing agent on the cadmium content in certain plants. The soil used for this experiment was taken from the road surfaces, near the Steelworks in Zenica. The soil was complexed with a solution of ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt, Na₂H₂Y, while the soil's pH was reduced with a solution of aluminium sulphate, Al₂(SO₄)₃. The plants used for the above-mentioned tests were: lettuce (*Lactuca sativa* var. *capitata*), grass mixture, clover (*Trifolium repens*), maize (*Zea mays*), and nettle (*Urtica dioica*). The cadmium content in the prepared soil and plants was determined by the ICP-AES spectrometric method, on an atomic emission spectrometer, Perkin Elmer 7000DV. The results of the research indicated that the reduction of the soil's pH and complexation of the soil (acid and base) had led to increased accumulation of cadmium in the soil and the aboveground parts of the tested plants.

Keywords

Cadmium, plants, soil, ICP-AES, pH, complexation

^a University of Zenica, Faculty for Metallurgy and Materials Science, Travnička cesta 1, 72 000 Zenica, Bosnia and Herzegovina

^b University of Zenica, Metallurgical Institute "Kemal Kapetanović", Travnička cesta 7, 72 000 Zenica, Bosnia and Herzegovina

Preliminary communication

Received April 13, 2015

Accepted August 28, 2015